

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003180463

WPI Acc No: 1981-41015D/198123

Mfr. of thermoplastic resin of high transparency and impact resistance -
by polymerising aromatic vinyl cpd., vinyl cyanide cpd. and
(meth)acrylate ester in presence of polybutadiene or
polystyrene-polybutadiene polymer

Patent Assignee: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56041216	A	19810417	JP 79114739	A	19790908	198123 B
JP 87043450	B	19870914				198740

Priority Applications (No Type Date): JP 79114739 A 19790908

Abstract (Basic): JP 56041216 A

A monomer mixt. comprising at least 2 monomers selected from an aromatic vinyl cpd. (e.g. styrene, alpha-methyl styrene, vinyl toluene, m-chlorostyrene and p-chlorostyrene), vinyl cyanide cpd. (e.g. acrylonitrile and methacrylonitrile) and acrylate or methacrylate ester (e.g. methyl, ethyl, propyl, n-butyl and phenyl acrylates and methacrylates) in a proportion so that the resulting copolymer has a diffraction index substantially equal to that of diene polymer or copolymer to be present in the reaction mixt. (95-60 pts. wt.) is emulsion copolymerised in the presence of the polybutadiene or styrene/butadiene copolymer contg. up to 55 wt.% of coupled styrene (5-40 wt. pts.) and in the presence of an emulsifier of formula C_nH_{2n+1} or $C_nH_{2n-1}-CO-NR-(CH_2)_m-SO_3M$ where n is 11-18, m is 1-5, R is H or 1-6C hydrocarbon gp. and M is Na or K (e.g. Na or K salts of eylelmethyl-, oyleylethyl-, oyleyl-, laurylmethyl-, laurylethyl-, stearylmethyl-, stearylethyl- and stearyl- taurines) (0.1-2.0 wt. pts.), a radical polymerisation initiator and a mol. wt. controller. The resulting latex is then mixed with an aq. soln. contg. a salt of Gp. II or III metal (e.g. $CaCl_2$, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ and $ZnSO_4$) (0.5-5.0 wt.% of the solid in the latex to coagulate the polymer.

The process provides highly transparent and less coloured polymer having high impact resistance.

Derwent Class: A14

International Patent Class (Additional): C08F-002/26; C08F-006/12;

C08F-279/00

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—41216

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 279/00
2/26
6/12

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
6505—4 J
7016—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)4月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 透明性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭54—114739

⑰ 出 願 昭54(1979)9月8日

⑱ 発 明 者 河合正明

四日市市高花平4丁目1—77

⑲ 発 明 者 青木隆司

四日市市桜台2丁目5—255

⑲ 発 明 者 前川欣也

四日市市蒔田町1丁目3—28

⑲ 発 明 者 永井久男

四日市市森カ山町1

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 代 理 人 弁理士 伊東彰

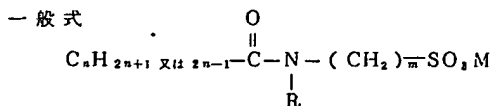
明 細 書

1. 発明の名称

透明性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 結合スチレンが55重量%以下のジエン(共)重合体ラテックス5~40重量部(固形分換算)の存在下に該(共)重合体の屈折率に合致するように組成比が定められた芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステルから選ばれた2種以上の単量体混合物95~60重量部を乳化重合して熱可塑性樹脂を製造するに際して乳化剤として



($n=11\sim 18$, $m=1\sim 5$, R=水素又は $\text{C}_1\sim \text{C}_8$ の炭化水素基, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)

で示されるアニオン系乳化剤を用いて重合し、得られた重合体ラテックスを周期律表第2族ま

たは第3族の水溶性金属塩を含む水溶液に加えて重合体を凝固することを特徴とする透明性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定のアニオン系乳化剤を用いて乳化重合して得られた重合体ラテックスを塩凝固することにより高度に透明で且つ着色の少ない耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造方法に関する。

従来ジエン系ゴムをベースとして、その屈折率に合致するように選ばれたスチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルなどの不飽和単量体混合物をグラフト重合して得られる樹脂は、所謂MBS樹脂およびMABS樹脂として知られ、通常のABS樹脂に比し、透明性が優れることから、耐衝撃性と共に透明性の要求される用途に対し広く用いられている。しかしながらかかる透明な耐衝撃性熱可塑性樹脂の乳化重合の際、通常用いられるアニオン系乳化剤例えば不均化ロジン酸の如き樹脂酸石けんあるいはステアリン酸ナトリウムの如き脂肪酸石けんを乳化剤として重合した場合、

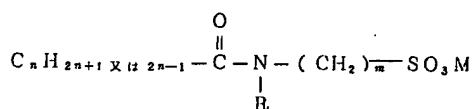
これら乳化剤が熱可塑性樹脂中に多量に残存するほど該樹脂の透明性が損われ、曇り度が増加し且つ押出機等による成形加工操作の際着色度がひどくなる。即ちこのような熱可塑性樹脂中に屈折率の異なる樹脂酸石けんあるいは脂肪酸石けん等の低分子塩物が多量に残存するために透明性が損われ、且つ成形加工操作の際それら低分子塩物の熱安定性の悪さから着色するのである。

かかる欠点を改良するため、乳化剤の使用量を減らすことも考えられるが、乳化剤の量を減らすと重合安定性が悪く凝固物が多発し、生産性が低下するばかりか、凝固物が製品に混在して透明性を悪くする。また透明な耐衝撃性熱可塑性樹脂を得る際の該樹脂ラテックスの凝固方法を、通常行われている硫酸の如き鉱酸を用いた酸凝固に代えて塩化カルシウム等を用いた塩凝固にすることが考えられる。この場合は乳化剤として用いた樹脂酸石けんあるいは脂肪酸石けんが凝固時カルシウム等の塩となることで熱安定性が増し、成形加工時の着色は抑えられるようになるが、これら乳

化剤が凝固の際熱可塑性樹脂中に残存する量としては酸凝固の場合と変化がなく、従って透明性あるいは曇り度は依然として改良されることはない。さらに通常の鉱酸凝固を行った後水酸化ナトリウムの如きアルカリを用いて再び乳化剤に水溶性を持たせ脱有機酸処理を行うことで熱可塑性樹脂中の夾雑物としての樹脂酸石けんあるいは脂肪酸石けんは大幅に減少することはよく知られているが、これにより透明性は少しは改良されるものの、乳化剤が有機酸として一部樹脂中に残存することは避けられず、成形加工時の着色はそれほど改良されない。又この時 pH が上昇することにより、凝固時水中に鉄のような金属イオンあるいは通常レドックス系触媒として使用される 2 価鉄イオンがあればこれら鉄イオンが水酸化物として熱可塑性樹脂中に残存して著しく樹脂を着色し且つ曇り度を増加させることになる。又こうしたアルカリによる脱有機酸処理を行う場合、新たに脱有機酸工程を設ける必要があり、操作も煩雑となって生産上不利である。

- 3 -

本発明者らはかかる事情に鑑み、透明性の優れた耐衝撃性樹脂の製造方法について鋭意検討した結果、数多い耐硬水性に優れる界面活性剤のうち、一般式



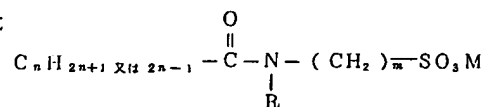
($n=11\sim 18$, $m=1\sim 5$, $\text{R}=\text{水素又は } \text{C}_1\sim \text{C}_6$ 、

の炭化水素基, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)

で示される界面活性剤を通常行われている程度の塩凝固における金属塩濃度に合致させた塩化カルシウム水溶液中に添加したところ、全く沈殿しないことを見出し、かかる知見に基き透明な耐衝撃性熱可塑性樹脂の乳化重合時に乳化剤として用い重合したところ、従来のアニオン系乳化剤に比べ添加量が少なくても重合安定性がよく、且つ得られた重合体ラテックスを塩化カルシウム等の塩で凝固することにより、得られる樹脂の諸物性を何ら損うことなく透明性が高度に改良されるだけでなく、着色の少ない樹脂が得られることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明は結合スチレンが

- 4 -

55重量%以下のジエン(共)重合体ラテックス5~40重量部(固形分換算)の存在下に該(共)重合体の屈折率に合致するように組成比が定められた芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステルから選ばれた2種以上の単量体混合物95~60重量部を乳化重合して熱可塑性樹脂を製造するに際して乳化剤として一般式



($n=11\sim 18$, $m=1\sim 5$, $\text{R}=\text{水素又は } \text{C}_1\sim \text{C}_6$ 、

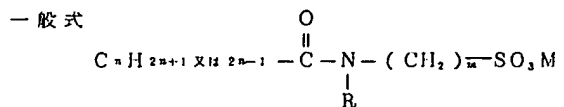
の炭化水素基, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)

で示されるアニオン系乳化剤を用いて重合し、得られた重合体ラテックスを周期律表第2族または第3族の水溶性金属塩を含む水溶液に加えて重合体を凝固することを特徴とする透明性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂の製造方法である。

本発明で使用するジエン(共)重合体ラテックスはポリブタジエンまたは結合スチレンが55重量%以下のスチレン-ブタジエン共重合体のラテッ

クスである。本発明で使用する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレンなどがあげられる。又シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどを使用できる。また(メタ)アクリル酸エステルとしてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチルおよびフェニルエステルなどを使用できる。単量体混合物中のこれら単量体の使用割合はそれから得られる重合体の屈折率がベースゴムとして用いるジエン(共)重合体の屈折率に合致するように選択する必要がある、屈折率の差が ± 0.005 の範囲内にあることが適当である。ベースゴムと上記単量体混合物の使用割合はベースゴム5~40重量部に対し単量体混合物60~95重量部である。

本発明で使用する乳化剤は



($n=11\sim 18$, $m=1\sim 5$, R =水素又は $\text{C}_1\sim \text{C}_6$)

- 7 -

リン酸処方、スルホキシレート処方等の還元剤との組合わせによる酸化還元系の開始剤など通常乳化重合で使用されるものが使用できる。また分子重調節剤としては n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 β -ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノールなどのメルカプタン類が使用できる。

本発明において生成した重合体ラテックスを凝固するため用いられる凝固剤は周期律表第2族および第3族金属のハロゲン化物、硫酸塩等水に可溶のものであれば良く、具体的には塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸亜鉛が好適に使用される。使用量は重合体ラテックス中の固形分に対して0.5~5.0重量%、好ましくは1.0~3.0重量%である。使用量が0.5重量%に満たない場合には十分に重合体を凝固せしめることができないのみならず、得られた樹脂の熱に対する着色性が悪くなる。また5.0重量%より多く加えてもその効果に大差はなく逆に不経済である。

の炭化水素基, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)

で示されるアニオン系乳化剤で、具体的にはオレイルメチルタウリン、オレイルエチルタウリン、オレイルタウリン、ラウリルメチルタウリン、ラウリルエチルタウリン、ラウリルタウリン、ステアリルメチルタウリン、ステアリルエチルタウリン、ステアリルタウリン等のNa塩、K塩などがあげられる。従来一般に用いられている乳化剤を上記乳化剤と併用して使用することも勿論可能であるが、上述した如く透明性、曇り度および着色性の点であまり好ましくない。上記乳化剤の使用量はベースゴムと単量体混合物の合計量100重量部に対し0.1~2.0重量部で十分である。使用量が多いと透明性は悪くなるので好ましくない。

重合反応に用いるラジカル重合開始剤としてはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機ハイドロパーオキシドと含硫ピロ

- 8 -

凝固時の諸条件例えば凝固温度については60乃至96℃が好ましく、60℃未満の場合は凝固が不十分となり、また96℃より高温の場合は、粗大粒子が発生し易く、乳化剤が残存しやすいことから透明性、曇り度に悪影響を及ぼすことになる。又凝固時の重合体ラテックス中の固形分濃度は10~25重量%が好適であり、10重量%未満の場合は微細粒子を生じやすく、収率の低下をきたし、25重量%を超えると逆に粗大粒子を生じやすく前述した理由から好ましいことではない。又重合体凝固物と水との分離操作の際の過温度については、出来るだけ高温の方が乳化剤の水での溶解分散性がよく、本発明の趣旨に浴い、望ましくは50℃以上である。

本発明の方法によれば生成熟可塑性樹脂中の残存乳化剤量を著しく減少させることが可能であり、しかも極く少量残留したとしてもカルシウム等の塩の形で存在するので熱安定性の向上に寄与し、それにより透明性、曇り度を改良し、且つ成形加工時の着色の少ない透明な耐衝撃性熱可塑性樹脂

の製造が可能である。

以下に実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

下記の処方で乳化グラフト重合を行った。

ポリブタジエンラテックス(固形分)	20重量部
メタクリル酸メチル	57
アクリロニトリル	5
スチレン	18
オレイルメチルタウレート(Na塩)	0.5
n-ドデシルメルカプタン	0.6
過硫酸カリウム	0.3
イオン交換水	200

重合温度 65℃にて3時間重合を行った。得られた重合体ラテックスを100メッシュの金網を通過させたところ、凝固物は微量であった。重合収率は98%であった。得られた重合体ラテックスをその固形分に対して塩化カルシウムの量が3重量%となる様に調製された塩化カルシウム水溶液にて固形分濃度20重量%、凝固温度93℃の

条件にて塩凝固を行った。得られたグラフト重合体を60℃にて脱水洗浄後、乾燥して粉末を得、ペレット化した。このものの全光線透過率、曇価および透過光によるハンター白色度W(H)、黄色度YIをJIS規格に基き試験した結果、下記の値を得た。

全光線透過率%	88.2
曇 価 %	8.5
ハンター白色度 W(H) %	78.3
黄 色 度 YI	8.6

実施例 2

下記の処方と同様に乳化グラフト重合を行った。

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(固形分) 18重量部
(固形分中のスチレン含量が23重量%のもの)

メタクリル酸メチル	43.5
アクリロニトリル	5
スチレン	33.5
ラウリルメチルタウレート(Na塩)	1.0
n-ドデシルメルカプタン	0.5
クメンヒドロパーオキシド	0.2

記の値を得た。

全光線透過率%	89.1
曇 価 %	6.8
ハンター白色度 W(H) %	78.5
黄 色 度 YI	7.8

これに対して以下に比較例として従来一般に用いられているアニオン系乳化剤を用いた場合を示す。

比較例 1

実施例1のオレイルメチルタウレートに代えて不均化ロジン酸ソーダ2.5重量部を用いた他は全く同一条件で重合、凝固を行い得られたグラフト重合体の全光線透過率、曇価、ハンター白色度を同様に試験した結果、下記値を得た。

全光線透過率%	83.2
曇 価 %	12.1
ハンター白色度 W(H) %	65.7
黄 色 度 YI	18.2

比較例 2

実施例2のラウリルメチルタウレートに代えて

- 11 -

- 12 -

硫 酸 第 一 鉄	0.01
ピロリン酸ソーダ	0.4
デキストロース	0.5
イオン交換水	200

重合温度	70℃
重合時間	2時間
重合収率	98%
凝 固 物	微 量

凝固方法は実施例1と同一条件で行いペレットを得た。同様に試験した結果下記の値を得た。

全光線透過率%	88.9
曇 価 %	7.2
ハンター白色度 W(H) %	75.6
黄 色 度 YI	8.5

実施例 3

オレイルメチルタウレートに代えてオレイルタウリンのNa塩0.5重量部を用いた他は実施例1と全く同一条件にて重合、凝固を行いグラフト重合体を得た。(重合収率97%、凝固物微量)
得られたグラフト重合体を同様に試験した結果下

オレイン酸カリウム 2.0 重量部を用いた他は全く同一の条件にて重合、凝固を行い、得られたグラフト重合体の全光線透過率、曇価、ハンター白色度等を同様に試験した結果、下記値を得た。

全光線透過率 %	82.5
曇 価 %	15.3
ハンター白色度 W(H) %	68.1
黄 色 度 YI	16.2

比較例 3

実施例 1 と同一の条件にて重合したグラフト重合体ラテックスを用いて凝固方法を塩化カルシウム凝固に代えて、重合体ラテックス中の固形分 100 重量部に対して 5 重量部の硫酸を用いた他は同一の条件にて凝固し、得られたグラフト重合体を同様に試験した結果、下記の値を得た。

全光線透過率 %	87.2
曇 価 %	9.5
ハンター白色度 W(H) %	73.4
黄 色 度 YI	10.5

以上実施例、比較例でみられる如く本発明の優

位性は明らかである。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 伊 東 彰